

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-322268

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl.

C08G 65/18

C08G 63/42

// C07D305/06

(21)Application number : 2001-130868

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD
UNIV KANAGAWA

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : NISHIKUBO TATATOMI
KAMEYAMA ATSUSHI
KURIYAMA AKIRA**(54) METHOD FOR PRODUCING OXETANE RESIN COMPRISING MULTIFUNCTIONAL OXETANE COMPOUND AND CYCLIC CARBOXYLIC ACID ANHYDRIDE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new method for producing an oxetane resin.

SOLUTION: This method for producing the oxetane resin is characterized by subjecting a multifunctional oxetane compound and a cyclic carboxylic acid anhydride.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-322268

(P2002-322268A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002. 11. 8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | キーワード (参考) |
|---------------------------|------|----------------|------------|
| C 0 8 G 65/18 | | C 0 8 G 65/18 | 4 C 0 4 8 |
| 63/42 | | 63/42 | 4 J 0 0 5 |
| // C 0 7 D 305/06 | | C 0 7 D 305/06 | 4 J 0 2 9 |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-130868(P2001-130868)

(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(71) 出願人 592218300

学校法人神奈川大学

神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番
1号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物からなるオキセタン樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 オキセタン樹脂の新規な製造方法を提供する。

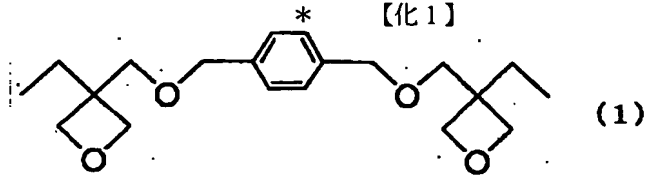
【解決手段】 多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物とを熱硬化反応させる。

【特許請求の範囲】

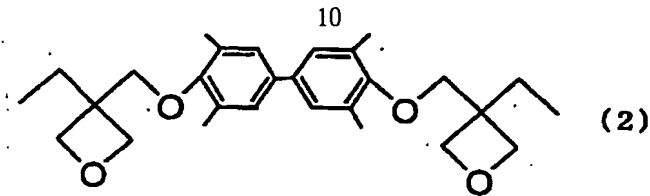
【請求項1】多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物とを熱硬化反応させることを特徴とするオキセタン樹脂の製造方法。

* 【請求項2】多官能オキセタン化合物が下記式(1)～(9)で表されるいずれかの化合物である請求項1記載のオキセタン樹脂の製造方法。

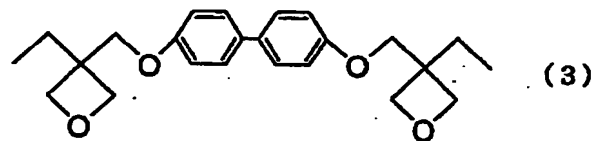
【化1】



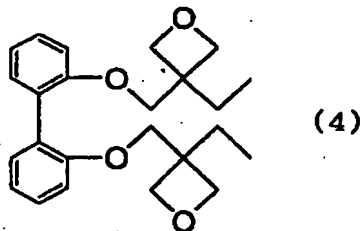
【化2】



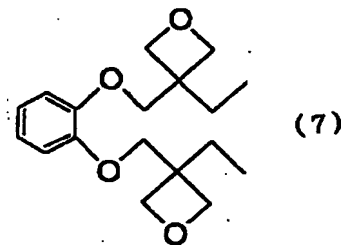
【化3】



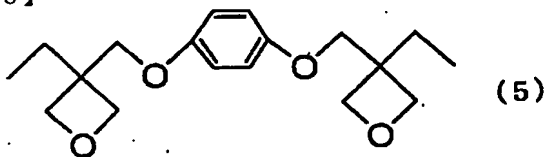
【化4】



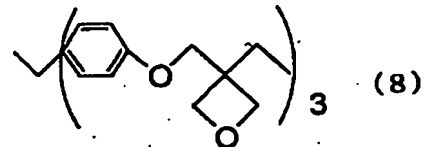
30



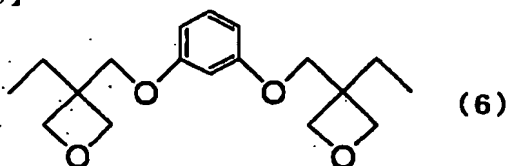
【化5】



【化8】

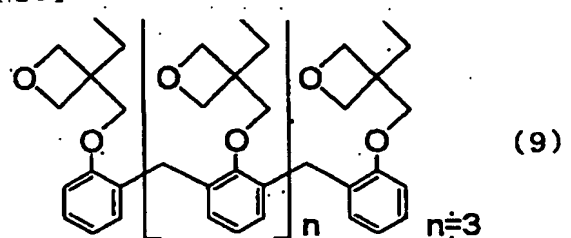


【化6】



【化9】

40



【化7】

【請求項3】環状カルボン酸無水物が無水フタル酸、無水コハク酸、cis-1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物または2,2'-ビフェニルジカルボン酸無水物のいずれかである請求項1または請求項2記載のオキセタン樹脂の製造方法。

【請求項4】第四オニウム塩、クラウンエーテル錯体または第三アミンの存在下に熱硬化反応を行なうことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のオキセタン樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オキセタン樹脂の新規な製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンに代表される電子機器の小型化および軽量化により半導体の高集積化および高機能化の勢いは注目すべきものである。それに伴い、半導体素子を湿気および熱などの外部環境から保護し、基板への実装を容易にするといった封止材料に対する要求特性が厳しくなっている。半導体封止材料の大半は硬化剤として環状カルボン酸無水物を用いたエポキシ樹脂が用いられている。その理由として、環状カルボン酸無水物を用いたエポキシ樹脂は、側鎖に水酸基を含まないことから極めて吸水性が低いため、エポキシ樹脂は電気絶縁性に優れていることが挙げられる。このような利点を生かして電気絶縁材料に使用されることが多く、その他にも塗料や接着剤のような多岐の分野で使用されている。しかしながら、エポキシ樹脂はアルカリ条件下では不安定で皮膚刺激性があることが知られ、製品の安定性を低くするだけでなく、作業の面から安全性に問題がある。

【0003】一方、四員環環状エーテル構造を有するオキセタン化合物が、エポキシ化合物と同様に硬化剤との架橋反応により、三次元網状構造を形成することが報告されている。オキセタン化合物はエポキシ化合物と比較して反応性が低いいため相対的に高い硬化温度が必要であるが、アルカリ条件下でも安定であり、皮膚刺激性もない。また、オキセタン環の構造からみて、生成する硬化物はエポキシ化合物の硬化物と比較して、体積収縮が小*

* さいことが予想される。さらに、オキセタン環の開環に伴って生成するメチレン鎖がエポキシより多いためエポキシ樹脂の欠点である硬化物の脆さを改善した高分子材料になる可能性が高い。以上のとおりオキセタン樹脂は工業的に利用されるものと予想されるが、エポキシ樹脂の研究が盛んに行われているのに対し、これまでのところ、オキセタン樹脂についてはほとんど研究は行われていない。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、オキセタン樹脂の新規な製造方法を提供することであり、詳しくは、多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物を熱硬化反応させるオキセタン樹脂の製造方法である。

【0005】

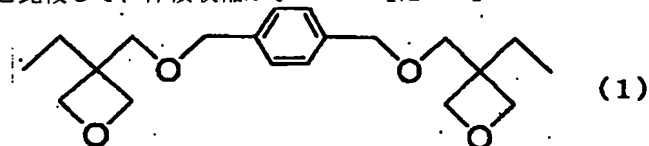
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の触媒および特定の反応条件を適用することにより、多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物とが熱硬化反応することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸化合物を熱硬化反応させることを特徴とするポリエステル製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明における多官能オキセタン化合物としては、分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物であれば特に限定なく使用できる。具体的には、下記式(1)～(9)で表されるオキセタン化合物が挙げられ、これらの中でも、環状カルボン酸無水物との反応性の面より、下記式(1)で表される1, 4-ビス(3-エチルー3-オキセタニルメトキシメチル)ベンゼンが特に好ましい化合物である。

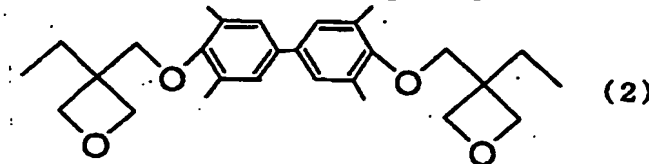
【0007】

【化10】



【0008】

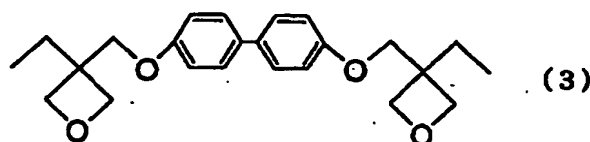
※40※ 【化11】



【0009】

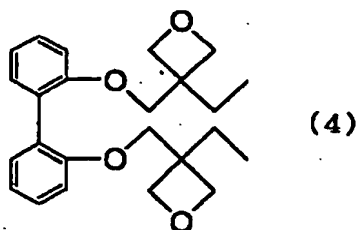
【化12】

5



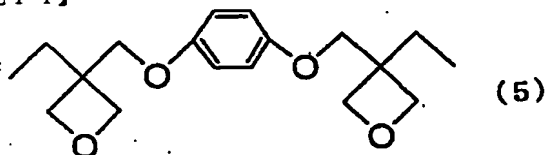
【0010】

【化13】



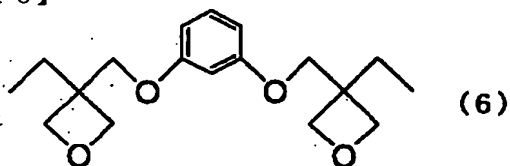
【0011】

【化14】



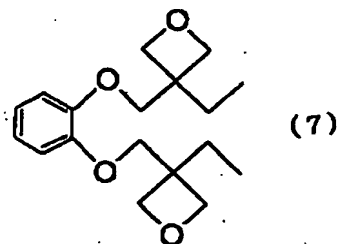
【0012】

【化15】



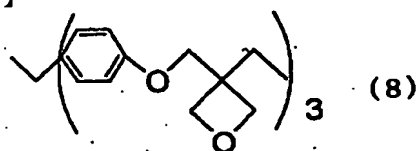
【0013】

【化16】



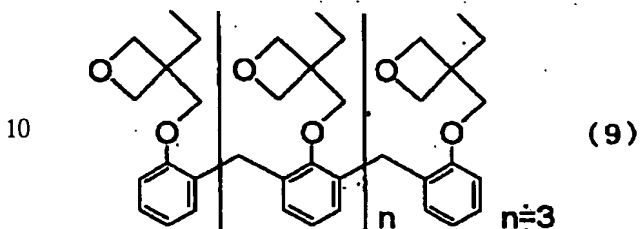
【0014】

【化17】



【0015】

【化18】



【0016】本発明における環状カルボン酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水コハク酸、cis-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物および2, 2'-ビフェニルジカルボン酸無水物などが挙げられ、これらの中でも、オキセタン化合物との反応性の面より、無水フタル酸が好ましい。

【0017】本発明の製造方法は、上記多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物を熱硬化反応させることであるが、この反応には、第四オニウム塩、クラウンエーテル錯体および第三アミンなどを触媒として用い、これらの存在下に反応させることが好ましい。これらの触媒の中でも、多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物との反応性の面から、第四オニウム塩およびクラウンエーテル錯体の使用が好ましい。第四オニウム塩としては、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、n-ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルジメチルベンジルアンモニウムブロマイド、セチルピリジウムサルフェート、テトラエチルアンモニウムアセテート、トリメチルベンジルアンモニウムベンゾエート、5-ベンジル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネウムクロライド、5-ベンジル-1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネウムテトラフルオロボレート等の第四アンモニウム塩類、およびアンモニウムテトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムアイオダイド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルカルボニルメ

チルホスホニウムクロライド、トリフェニルエトキシカルボニルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチリベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムアセテート、テトラオクチルホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムジメチルホスフェートなどの第四ホスホニウム塩類が挙げられる。これらの中でも第四ホスホニウム塩類を用いることが好ましく、テトラブチルホスホニウムブロミドが特に好ましい。

【0018】また、クラウンエーテル錯体としては、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、21-クラウン-7、24-クラウン-8などが挙げられ、これらが、KF、KCl、KBr、CsF、CsCl、CsBr、チオシアン酸カリウム、ナトリウムフェノキサイド、カリウムフェノキサイド、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどの無機塩類あるいは有機塩類との錯体として用いられる。これらの中でもジベンゾ-18-クラウン-6が好ましい。さらに、第三アミンとしては、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、ベンジルジメチルアミンおよびトリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどが挙げられる。

【0019】本発明の製造方法における反応条件は、反応に用いる多官能オキセタン化合物および環状カルボン酸無水物の種類により、多少の違いはあるが、以下の各条件で行なうことが好ましい。なお、反応は連続式および回分式のいずれでも行なうことができる。

① 多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物との割合

本発明の製造方法における反応は、多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物との熱硬化反応であり、オキセタン化合物の官能基の数によって異なるが、例えば、2官能オキセタン化合物の場合、多官能オキセタン化合物1モルに対して、環状カルボン酸無水物0.8～2.8モルであることが好ましい。

【0020】② 触媒濃度

上記で述べたように、反応は触媒の存在下に行なうことが好ましい。これらの触媒の使用量は、多官能オキセタン化合物に対して、1～20モル%であることが好ましく、さらに好ましくは2～10モル%である。触媒量が1モル%未満であると、反応がほとんど進行せず、一方、20モル%を超えた割合で使用しても、格別の効果は認められない。

【0021】③ 反応温度と反応時間

反応温度は100～300℃の範囲で行なうことが好ましく、特に好ましくは180～250℃である。一方、反応時間については特に限定はないが、反応温度との兼ね合いで、1～10時間の反応時間が適当である。

【0022】④ 反応溶媒

上記反応には、反応溶媒を用いることができ、例えば、反応溶媒としてはトルエン、アニソール、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、クロロベンゼンおよびジメチルスルホキシドなど挙げられるが、これらに限定されない。また、反応は無溶媒で行なうことも可能である。

【0023】本発明の製造方法で得られるオキセタン樹脂は、多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物が微細網目構造に共重合したものであり、その結果、機械的性質（引っ張り強度など）、電気的特性（電気絶縁性など）、耐熱性、耐薬品性、接着性などに優れた樹脂であり、各種用途での利用が期待される。以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

【0024】

【実施例】実施例1

テトラブチルホスホニウムブロミド（以下、TBPBという）0.010g（0.03mmol）、前記式

（1）で表される1,4-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシメチル）ベンゼン（以下、BEOBという）0.033g（0.1mmol）および無水フタル酸（以下、PANという）0.030g（0.2mmol）をサンプル瓶に入れ、少量のDMFを加えよく混ぜ合わせた。これを220℃で2時間加熱した後、3.0mLのDMFを加え、24時間放置した。その後、ゲル化した部分をDMF、アセトンで1回ずつ洗浄した後、ガラスフィルターに回収し、デシケーター、減圧乾燥機（60℃）で乾燥後、反応後のゲル化率を求めた。反応後のゲル化率は92%であった。

【0025】実施例2～実施例13

TBPBの代わりに下記表1に示した触媒を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行ない、いずれもBEOBとPANの熱硬化反応物が得られた。表1における略号は以下のとおりである。

TBPC：テトラブチルホスホニウムクロライド

TPPC：テトラフェニルホスホニウムクロライド

TPPB：テトラフェニルホスホニウムブロミド

18-C-6/KCl：18-クラウン-6-エーテル/KCl

18-C-6/KBr：18-クラウン-6-エーテル/KBr

18-C-6/PhOK：18-クラウン-6-エーテル/PhOK

DB18-C-6/KCl：ジベンゾ18-クラウン-6-エーテル/KCl

DB18-C-6/KBr：ジベンゾ18-クラウン-6-エーテル/KBr

DB18-C-6/PhOK：ジベンゾ18-クラウン-6-エーテル/PhOK

DCH18-C-6/KCl：cis-ジシクロヘキサ

ノ18-クラウン-6-エーテル/KCl

*サノ18-クラウン-6-エーテル/PhOK

DCH18-C-6/KBr: cis-ジシクロヘキサ

【0026】

ノ18-クラウン-6-エーテル/KBr

【表1】

DCH18-C-6/PhOK: cis-ジシクロヘキサ*

| | 触媒の種類 | 硬化物のゲル化 (%) |
|-------|----------------|----------------|
| 実施例1 | TBPB | 92 |
| 実施例2 | TBPC | 93 |
| 実施例3 | TPPC | 94 |
| 実施例4 | TPPB | 88 |
| 実施例5 | 18-C-6/KCl | 90 |
| 実施例6 | 18-C-6/KBr | 90 |
| 実施例7 | 18-C-6/PhOK | 92 |
| 実施例8 | DB18-C-6/KCl | 92 |
| 実施例9 | DB18-C-6/KBr | 98 |
| 実施例10 | DB18-C-6/PhOK | 93 |
| 実施例11 | DCH18-C-6/KCl | 84 |
| 実施例12 | DCH18-C-6/KBr | 94 |
| 実施例13 | DCH18-C-6/PhOK | 96 |

【0027】実施例14~30

表2に示した多官能オキセタンおよび環状カルボン酸無水物を用いた以外は、実施例1と同様な反応を行い、多官能オキセタン化合物と環状カルボン酸無水物の熱硬化反応物を得た。表2における略号は以下のとおりである。

(多官能オキセタン化合物)

TEOPE: 前記式(8)で表される 1,1,1-tris-4-(3-ethyl-3-oxetanyl phenoxy)-ethane

PNOX: 前記式(9)で表される phendic novolac oxetane

TM-BEOBP: 前記式(2)で表される 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-[bis(3-ethyl-3-oxetanyl)biphenyl]

4,4'-BEOBP: 前記式(3)で表される 4,4'-[bis(3-ethyl-3-oxetanyl)methoxy]biphenyl

※2,2'-BEOBP: 前記式(4)で表される 2,2'-[bis(3-ethyl-3-oxetanyl)methoxy]biphenyl

BEOMB: 前記式(5)で表される 1,4-bis[3-ethyl-3-oxetanyl)methoxy]benzene

1,3-BEOMB: 前記式(6)で表される 1,3-bis[3-ethyl-3-oxetanyl)methoxy]benzene

1,2-BEOMB: 前記式(7)で表される 1,2-bis[3-ethyl-3-oxetanyl)methoxy]benzene

(環状カルボン酸無水物)

SAn: 無水コハク酸

CHAn: cis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物

DPAn: 2,2'-ビフェニルジカルボン酸無水物

【0028】

【表2】

| | 多官能オキセタン化合物 の種類 | 環状カルボン酸無水物 の種類 | 硬化物のゲル化 (%) |
|-------|--------------------|-------------------|----------------|
| 実施例1 | BEOB | PAn | 92 |
| 実施例14 | BEOB | SAn | 98 |
| 実施例15 | BEOB | CHAn | 31 |
| 実施例16 | BEOB | DPAn | 78 |
| 実施例17 | TEOPE | PAn | 96 |
| 実施例18 | TEOPE | SAn | 78 |
| 実施例19 | TEOPE | CHAn | 37 |
| 実施例20 | TEOPE | DPAn | 100 |
| 実施例21 | PNOX | PAn | 97 |
| 実施例22 | PNOX | SAn | 86 |
| 実施例23 | PNOX | CHAn | 74 |
| 実施例24 | PNOX | DPAn | 100 |
| 実施例25 | TM-BEOBP | PAn | 96 |
| 実施例26 | 4,4'-BEOBP | PAn | 89 |
| 実施例27 | 2,2'-BEOBP | PAn | 89 |
| 実施例28 | BEOMB | PAn | 91 |
| 実施例29 | 1,3-BEOMB | PAn | 97 |
| 実施例30 | 1,2-BEOMB | PAn | 82 |

【0029】

【発明の効果】本発明の製造方法で得られるオキセタン樹脂は、その機械的強度、電気的特性、耐熱性、耐薬品

性などに優れたものであり、エポキシ樹脂の代替品として各種工業用途への使用が期待される。

フロントページの続き

(72)発明者 西久保 忠臣
神奈川県藤沢市本藤沢 3-6-8
(72)発明者 亀山 敦
神奈川県横浜市神奈川区西神奈川 1-10-
3-705

(72)発明者 栗山 晃
愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東
亜合成株式会社内
Fターム(参考) 4C048 TT02 UU05 XX01
4J005 AA11 AB02 BA00 BB02
4J029 AA01 AB04 AC02 AE11 AE13
CA04 CB04A CD03 HB06
JB231 JB232 JC091 JC581
JC631 JC731 KE09